

**IMPROVED PRODUCTION PROCESS OF MODIFIED POLYESTER**

Patent Number: JP56043321  
Publication date: 1981-04-22  
Inventor(s): KASHIWARA TAKAO; others: 02  
Applicant(s):: TOYOBO CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP56043321  
Application Number: JP19790119906 19790918  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G63/68  
EC Classification:  
Equivalents: JP1469324C, JP63012897B

**Abstract**

**PURPOSE:** To produce a modified polyester which causes no problem in the polymer production process and the spinning process, by adding a polyoxyalkylene glycol (derivative) and a specified phosphorus compound to a polyester.

**CONSTITUTION:** To a polyester consisting mainly of ethylene terephthalate units which is at the stage of from the completion of ester exchange or esterification to the completion of polycondensation, are added 2-70wt% of a polyoxyalkylene glycol (derivative) represented by formula I, wherein R<1> and R<3> are each H or an aliphatic or aromatic hydrocarbon group, R<2> is a 2-4C alkylene and n is a positive integer which gives this compound an average MW of at least 3,000 and 5- 500ppm (as P) of a phosphorus compound represented by formula II, wherein R<4> is H or a 1-12C organic group, R<5> is an ester-forming functional group and A is a 1-6C bivalent organic group, and thereafter the polycondensation of the resulting mixture is brought to completion.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-12897

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭公告 昭和63年(1988)3月23日  
 C 08 G 63/66 NNH 7142-4J  
 63/68 NNM A-7142-4J  
 // D 01 F 6/62 107 6791-4L 発明の数 1 (全5頁)

⑯発明の名称 改良された変性ポリエステル製造方法

⑰特 願 昭54-119906

⑱公 開 昭56-43321

⑲出 願 昭54(1979)9月18日

⑳昭56(1981)4月22日

㉑発 明 者 柏 原 喬 雄 滋賀県大津市本堅田町1300番地の1  
 ㉒発 明 者 静 木 辰 彦 滋賀県大津市本堅田町1643番地  
 ㉓発 明 者 大 口 正 勝 滋賀県大津市本堅田町1300番地の1  
 ㉔出 願 人 東 洋 紡 績 株 式 会 社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
 審 査 官 柿 崎 良 男

1

## ㉕特許請求の範囲

1 エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルに平均分子量が3000以上の下記一般式(I)で示されるポリオキシアルキレングリコールおよび/またはその誘導体を、2~70重量%配合させて変性ポリエステルを製造するに際し、下記一般式(II)で示されるリン化合物を前記変性ポリエステルに対しリン原子として5~500ppm添加することを特徴とする改良された変性ポリエステルの製造方法。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は水素原子、樹脂族または芳香族炭化水素基、R<sup>2</sup>は炭素原子数2~4のアルキレン基、nは当該化合物の平均分子量が3000以上となる正の整数を示す。)



(式中、R<sup>4</sup>は水素原子、炭素原子数1~12のアルキル基、R<sup>5</sup>はエステル形成性官能基、Aは炭素原子数1~6の2価のアルキレン基を示す。)

## 発明の詳細な説明

本発明は改良された変性ポリエステルの製造方法に関するものであり、詳しくはエチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルにポリオキシアルキレングリコール及び又はその誘導体を含む変性ポリエステルの製造方法に関するもので

ある。

今日、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは、衣料用素材を始め、産業用各種材料として多方面に利用され、工業的、商業的にその価値は極めて高いものである。

特に繊維分野においてはそのすぐれた物理的、化学的な特性のため、高強度でありウオツシユ・アンド・ウェア性がある。しかしその性質も逆に短所となり、現実には一部の商品開発の制約をなしている。その原因としては、染色性の低さ、ビルの発生し易いこと、帯電し易いこと、更には親水性の欠如などがあげられる。

そのため、従来よりかかる諸特性の改良に関し数多くの提案がなされている。これをポリエステル

の改質方法として大別すると

(1) 共重合反応、グラフト反応の利用などにみられる分子レベルでの改質方法。

(2) 熔融紡糸、延伸、熱処理などの装置や条件の変更、高分子あるいは低分子物の混合、更にはコンジュゲート、異形断面、中空繊維などにみられる繊維構造の変化など、製糸あるいは成型レベルでの改質方法。

(3) 防汚性、親水性あるいは帯電防止性などの特性を後加工で付与する繊維、糸、布あるいはフィルムなど成型物レベルでの改質方法。

(4) 上記1、2及び3の組み合わせなどにみられる改質方法。

3

などである。これらのうち、工業的に実施しうる有力な改質方法は、ポリエステルを製造時に、目的とする改質物質を添加する、上記の1又は2の方法である。

その中であつて特に親水性又は制電性付与を目標とする際には、ポリエチレンテレフタレートにポリオキシアルキレングリコール類を添加して改質されたポリエステルを製造する方法が、一般的である。

しかし乍ら、元来ポリオキシアルキレングリコール類は、熱、酸素などの作用を敏感に受け、着色や分子鎖の切断などを引き起こすことが多い。そのため、ポリエチレンテレフタレートにポリオキシアルキレングリコール類を、たとえば4~10重量%程度添加しポリエチレンテレフタレートの通常の製造条件で重縮合反応を実施した場合、得られるポリマーの色調が著しく悪化したり、反応時間が不定となつたりするといった結果がみられる。更にこのポリマーを熔融紡糸する場合、ポリマー製造及び製糸工程中に生じた劣化物がノズル口周辺に異物を形成せしめ、紡糸時の糸曲りや操業性を大きく低下せしめるのが通常である。

このような、品質上及び操業上の問題点に対処するためには、例えば重縮合反応缶や紡糸ノズルの洗浄作業をかなりの頻度で実施しなければならない。本発明の目的は上述の如き欠点やトラブルを有しない、工業的、商業的に有用でかつ安定化されたポリオキシアルキレングリコール含有変性ポリエステルを製造することにある。

さらには、ポリエステルのすぐれた物理的、化学的性質を損なうことなく、又製造工程でトラブルを生じない変性ポリエステルを製造することにある。

本発明者らは鋭意検討の結果、本発明に到達したものである。すなわち本発明は、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルに平均分子量が3000以上の下記一般式(I)で示されるポリオキシアルキレングリコール及び/又はその誘導体を、2~70重量%配合させて変性ポリエステルを製造するに際し、下記一般式(II)で示されるリン化合物を前記変性ポリエステルに対しリン原子として5~500ppm添加することとを特徴とする改良された変性ポリエステルの製造方法である。

4



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ は水素原子、脂肪族又は芳香族炭化水素基、 $R^2$ は炭素原子数が2~4のアルキレン基、 $n$ は当該化合物の平均分子量が3000以上となる正の整数を示す。)



(式中、 $R^4$ は水素原子、炭素原子数1~12のアルキル基、 $R^5$ はエステル形成性官能基、 $A$ は炭素原子数1~6の2価のアルキレン基を示す。)

本発明においてポリエステルを製造する場合の酸成分であるジカルボン酸は、主としてテレフタル酸が用いられるが、他にイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、3-5ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの芳香族ジカルボン酸、上記の芳香族ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステルなどの芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルが用いられる。さらに蔞酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂肪族ジカルボン酸またはそのジアルキルエステルなども用いることが出来る。

前記ポリエステルのグリコール成分としては、エチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ビスフェノールA、ハイドロキノ

ンなどが具体的にあげられる。本発明に用いられる一般式(I)で示されるポリオキシアルキレングリコール化合物としては、平均分子量が3000以上のものであり、好ましくは6000以上50000以下の化合物である。平均分子量が3000より少ない場合、ポリエステルと共重合し易くなり、充分な親水性および制電性を期待できなくなるので好ましくない。

具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダムまたはブロック共重合体、ポリテトラメチレングリコールにエチレンオキシドを付加して得られるブロック共重合体のごとき両末端が水酸基のポリオキシアルキレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、フェ

5

ノキシポリエチレングリコール、ノニルフエノキシポリエチレングリコール、ナトリウムスルホフエノキシポリエチレングリコールのごとき片末端がエーテル結合を介して封鎖されたポリオキシアルキレングリコール誘導体、ジメトキシポリエチレングリコール、ジブエノキシポリエチレングリコール、ジノニルフエノキシポリエチレングリコールのごとき両末端がエーテル結合を介して封鎖されたポリオキシアルキレングリコール誘導体、ポリエチレングリコールのラウレート、ポリエチレングリコールのベンゾエートのごとき末端がエステル化されたポリオキシアルキレングリコール誘導体などがあげられる。

これらのポリオキシアルキレングリコール化合物は1種類または2種類以上の混合物として用いることができる。

本発明に用いられる一般式(II)で示されるリン化合物において、 $R^1$ は水素原子または炭素原子数1~12のアルキル基であり、好ましくは炭素原子数1~4のアルキル基である。 $R^2$ はエステル形成性官能基であり、カルボキシル基、ヒドロキシル基である。 $A$ は炭素原子数1~6の2価のアルキレン基であり、好ましくは炭素原子数1~3のアルキレン基である。前記リン化合物の好適な具体例としては、ジメチル-2-カルボメトキシエチルホスホネート、ジエチル-2-カルボエトキシエチルホスホネート、ジプロピル-2-カルボプロポキシエチルホスホネート、ジブチル-2-カルボブトキシエチルホスホネート、ジエチル-カルボエトキシメチルホスホネートなどをあげることが出来るが、勿論これらに限定されるものではない。

前記リン化合物の添加量は、変性ポリエステルに対しリン原子として5~500ppm、好ましくは10~300ppmであり、5ppm未満であれば、変性ポリエステルを紡糸する際、ノズル面に異物が付着し糸曲り、糸切れが起こり易い。一方500ppmより多ければゲル化が起こりやすくなるなどの欠点を有し好ましくない。

なお、本発明の実施に際し、これらのポリオキシアルキレングリコール類のポリエステルへの配合方法、時期については特に限定されないが、改質効果面などから、エステル交換反応法または直接エステル化反応法にあつては、エステル交換反

6

応またはエステル化反応が実質的に終了した段階から重縮合反応が完結する迄の間で添加するのが好ましい。又、重縮合反応完結直後の熔融状態のポリエステルないしは、既に製造されているポリエステルを熔融したものに、ポリオキシアルキレングリコール類を公知の方法で混合することも可能である。

リン化合物の添加時期はエステル交換反応法では、エステル交換反応が実質的に終了した段階が好ましく、また直接エステル化法では任意の段階で添加することができる。なおリン化合物を、前もってポリオキシアルキレングリコール類に混合して添加することも可能である。

本発明による変性ポリエステル合成のための触媒は特に限定されず、エステル交換反応又はエステル化反応には、ナトリウム、亜鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、チタンなどの公知の金属化合物が用いられ、重縮合反応の触媒は、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、タングステンなどの公知の金属化合物が用いられる。これらの重縮合反応触媒は、エステル交換反応又はエステル化反応時より添加してもよい。亜鉛とアンチモンの組合せ触媒を本発明に適用する場合には、変性ポリエステルの色調改善効果が特に顕著である。

本発明の実施によつて品質が高く、操業性に優れた変性ポリエステルが得られる。この変性ポリエステルは通常の方法によつてフィラメント、ステープル、わた、不織布、紙、フィルムその他の成形体に成形され、実用に供される。

なお本発明を実施する際には、適当な抗酸化剤、つや消剤、顔料などを添加することは勿論可能である。以下本発明の態様を実施例により、更に具体的に説明する。実施例中、単に部とあるのは重量部を意味し、還元粘度( $\eta_{sp/c}$ )はフェノール/テトラクロロエタン6/4重量比の混合溶媒100ml中に重合物を400mg溶解した溶液を30°Cにて測定した場合の値である。また重合物の色調はハンタースケールb値で表示した。b値が高いほど、黄味の強い色調を意味する。紡糸時の操業性の評価は、20mm径のエクストルーダー型紡糸機を用いて下記の条件下で8時間紡糸を行ない、ノズル面に付着する異物の付着量を10段階にランクづけして判定した。0級は付着物が全くない状態を

表わし、5級以上になると糸曲りが生じ、8級以上になると糸切れが生じる。

紡糸テスト条件

使用ノズル：孔径0.23mm、ホール数4ホール

吐出量：6.0g/分

紡糸温度：299°C

巻取速度：800m/分

#### 実施例 1

テレフタル酸ジメチル9100部、エチレングリコール6350部、酢酸亜鉛2水塩5部、三酸化アンチモン5部をエステル交換反応容器に仕込み、温度150~230°Cで2時間かけてエステル交換反応をさせた。ついで平均分子量8000のポリエチレングリコール480部、ジメチル-2-カルボメトキシエチルホスホネートをリン原子としてポリマーに対し100ppm添加した後、230~280°Cで減圧にしながら80分間で初期縮合を行ない、更に280°C、0.2mmHg以下の減圧下で、60分間重縮合反応を実施した。得られた変性ポリエステルは、0.680の還元粘度を有し、色調(b値)は5.4であつた。

この変性ポリエステルを常法によつて乾燥後、紡糸テストを行なつたところ、異物の付着度は2級であり、糸曲りは全く認められなかつた。

#### 比較例 1

実施例1におけるリン化合物のジメチル-2-カルボメトキシエチルホスホネートの添加を行なわなかつた以外はすべて実施例1と同様にして変性ポリエステルを得た。この変性ポリエステルは還元粘度0.680であり色調は8.8であつた。またこのものの紡糸テストは異物の付着度は6級であり、4ホールのノズルホール中1ホールに糸曲りが生じ、巻取の際に時々トラブルが見られた。

#### 実施例 2

実施例1で用いたポリエチレングリコールの代りに、平均分子量8500のモノフェノキシポリエチレングリコールを用いた以外は実施例1と同様に重合を行ない、還元粘度0.670の変性ポリエス

テルを得た。この変性ポリエステルレジンの色調は5.6であつた。このレジンをを用い実施例1と同様にして紡糸テストを行なつたところ、異物の付着度は1級で、糸曲りは全く認められなかつた。

#### 5 比較例 2

実施例2におけるリン化合物のジメチル-2-カルボエトキシメチルホスホネートの添加をしなかつた以外は全て実施例2に従がい還元粘度0.678色調9.2の変性ポリエステルを得た。このレジンをを用い実施例2と同様にして紡糸テストを実施したところ、異物の付着度は5級であり、糸曲りがしばしば認められた。

#### 実施例 3

テレフタル酸ジメチル450部、イソフタル酸ジメチル50部、エチレングリコール350部及び酢酸亜鉛二水塩0.17部をエステル交換反応器に投入し、生成するメタノールを連続的に系外へ留去しつつ、150~230°Cにて2時間エステル交換反応を行なつた。

20 ついで、平均分子量10000のポリエチレングリコール124部(添加割合20.0重量%)、三酸化アンチモン0.31部及びリン化合物としてジエチル-2-カルボエトキシエチルホスホネートをリン原子としてポリマーに対し300ppm添加して、常圧で内温230°Cを保ち乍ら15分間攪拌を行なつた。反応物を重合缶に移し、45分間を要し230°Cより270°Cまで昇温すると同時に系を除々に減圧となし、最終的には270°C、0.2mmHgの条件にて重縮合反応を50分間実施した。

30 その結果を第1表に示す。

#### 比較例 3

実施例3におけるリン化合物のジエチル-2-カルボエトキシエチルホスホネートの添加をしなかつた以外はすべて実施例3にしたがい変性ポリエステルを製造した。

その結果を第1表に併記する。

第 1 表

実施例 比較例 No	リン化合物		重 合 物	
	構造式	添加量(ppm)	還元粘度( $\eta_{sp}/c$ )	b 値
実施例 3	$(C_2H_5O)_2P\overset{\overset{O}{\parallel}}{CH_2}CH_2COOC_2H_5$	500	0.779	6.8
比較例 3	なし		0.750	10.9

## 実施例 4

実施例 3 で製造した変性ポリエステルを重合比で 20% 通常のポリエチレンテレフタレート (極限粘度 0.63) に混合し、通常のエクストルーダー型紡糸機を用い紡糸温度 285°C で紡糸を行なった。その結果、40 時間後も操作性は極めて良好であった。

## 比較例 4

比較例 3 で製造した変性ポリエステルを重量比で 20% 通常のポリエチレンテレフタレート (極限粘度 0.63) に混合し、通常のエクストルーダー型紡糸機を用い紡糸温度 285°C で紡糸を行なったところ、5 時間後にノズル口周辺に異物が付着し始め、8 時間後には糸曲りが著しく、正常に紡糸を行なうことが出来なかった。

## 実施例 5

テレフタル酸 1000 部、エチレングリコール 750 部、トリエチルアミン 0.6 部及びリン化合物としてジエチル 2-カルボエトキシエチルホスホネートをリン原子としてポリマーに対し 120ppm 添加し、エステル化反応器に仕込み、230°C で 2.5 kg/cm<sup>2</sup> の压力下に 2 時間エステル化反応を行なった。

ついでこの反応生成物をあらかじめ 220°C 付近に加熱してある重合缶に移し、平均分子量が 8000 のポリエチレングリコール 60 部及び三酸化アンチモン 0.4 部を添加し、220~275°C まで 45 分間で昇温し、系を 0.2mmHg まで減圧として更に 275°C、0.2mmHg の条件で 70 分間重縮合反応を実施した。

10 得られた変性ポリエステルの還元粘度は 0.700 であり、色調は 5.9 であった。

この変性ポリエステルの紡糸テストを、実施例 1 と同様にして行なつたところ、異物付着度は 1 級であり、糸曲りは認められなかった。

## 比較例 5

実施例 1 において、ジメチル 2-カルボメトキシエチルホスホネートを添加するかわりに第 2 表に示すリン化合物をそれぞれリン原子として 100ppm 添加した以外はすべて実施例 1 と同様にして変性ポリエステルを得た。

それぞれの変性ポリエステルの還元粘度、色調及び紡糸時の操作性を第 2 表に示す。

第 2 表

リン化合物	還元粘度	色 調 (b 値)	異物付着 度(級)
トリフェニルホスファイト	0.683	9.0	5
亜リン酸	0.679	10.3	9
リン酸	0.678	10.5	9
トリメチルホスファイト	0.680	9.1	7
ジメチルフェニルホスホネート	0.682	9.7	6